

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-143073

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/038
C08K 5/42
C08K 7/16
C08L 63/00
C09J163/00
G03F 7/004
H05K 3/28
H05K 3/46
// C08L 23/20
C08L 67/00
C08L 81/06

(21)Application number : 09-308726

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1997

(72)Inventor : IGAI NORIHIKO
MIZUSHIMA YASUYUKI
OKUYAMA MASAHIKO

(54) RESIST MATERIAL FOR PRINTED CIRCUIT BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material for a printed circuit board having very high resolution as well as sufficient toughness and adhesion to a conductor layer.

SOLUTION: Polyether sulfone is added and dissolved by 1.5 g in 8.75 g N-methyl-2-pyrrolidone, 1.5 g diethylene glycol dimethyl ether is added and 3.75 g o-cresol novolak type epoxy resin and 1.0 g bisphenol A type epoxy resin are further added. They are agitated until the resins are dissolved, 0.44 g sulfonium salt as a photo-acid generating agent is added to form an epoxy-PES composite body and 1.26 g acrylic filler is added to the composite body and kneaded by means of three rolls to obtain the objective resist material, for a printed circuit board. When the top of a substrate is coated with the resist material by means of a spin coater and the resist material is dried, patternwise exposed by irradiation with UV through a prescribed mask and post-baked, a fine pattern is satisfactorily formed.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A resist material for printed wired boards characterized by comprising the following.

(1) Thermosetting resin.

(2) About a photo-oxide generating agent which emits a cationic initiator for making cationic polymerization of said thermosetting resin start by optical exposure, it is 1 to 10 % of the weight to said thermosetting resin.

(3) About thermoplastics, it is 3 to 50 % of the weight to said thermosetting resin.

(4) About an organic filler, it is 10 to 30 % of the weight to gross weight of said thermosetting resin, said photo-oxide generating agent, and said thermoplastics.

[Claim 2]The resist material for printed wired boards according to claim 1 in which said thermosetting resin is an epoxy resin.

[Claim 3]The resist material for printed wired boards according to claim 1 or 2 which is one sort as which said thermosetting resin was chosen from a group which consists of bisphenol type epoxy resin, novolak type epoxy resin, and cycloaliphatic epoxy resin, or two sorts or more.

[Claim 4]The resist material for printed wired boards according to claim 1 or 2 in which said thermosetting resin is a mixture with either bisphenol type epoxy resin and novolak type epoxy resin and cycloaliphatic epoxy resin.

[Claim 5]The resist material for printed wired boards according to any one of claims 1 to 4 in which said photo-oxide generating agent is sulfonium salt.

[Claim 6]The resist material for printed wired boards according to any one of claims 1 to 5 which is one sort as which said thermoplastics was chosen from a group which consists of polyether sulphone, polybutadienes, and saturated polyester resin.

[Claim 7]The resist material for printed wired boards according to any one of claims 1 to 6 which is one sort chosen from a group which said organic filler becomes from polyacrylic ester, polymethacrylic acid ester, polystyrene, and polyester terephthalate.

[Claim 8]The resist material for printed wired boards according to any one of claims 1 to 7 whose particle diameter of said organic filler is 3-10 micrometers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the resist material for printed wired boards used suitably for layer insulation material, adhesives besides resist materials, such as a solder resist and a permanent resist, etc., for example.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, a miniaturization and improvement in the speed follow the patchboard which mounts a printed circuit board and LSI with progress of electronic industry, and the densification by a fine pattern and high-reliability-ization are called for corresponding to these. For this reason, development of a reliable resist material with high resolution has been a pressing need technical problem.

[0003]As such a resist material, as indicated by JP,7-39569,B, for example, A bisphenol A type epoxy resin and synthetic rubbers, such as acrylonitrile-butadiene rubber, The ground adhesives for electroless deposition which resol type phenol resin, hexafluoro antimononic acid triphenylsulfonium ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$), and a hydroxyl group content inorganic bulking agent contained with specified proportion are known.

[0004]After forming these adhesives by spreading etc. on the surface of an insulating substrate, by UV irradiation, they make the above-mentioned sulfonium salt disassemble, make the Lewis acid or Broensted acid which is a hardening kind of an epoxy resin emit, and are thoroughly stiffened by [that] carrying out afterbaking. As for cooking temperature, according to these adhesives, the effect of 135-150 ** of being able to carry out at low temperature comparatively, and change of the size at the time of hardening of adhesives being suppressed, and being hard to give curvature and torsion to an insulating substrate is acquired.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the actual condition is that a miniaturization and improvement in the speed are following patchboards, such as a printed circuit board, further, and much more densification and high-reliability-ization are demanded, and also to realize high resolution was desired in recent years. While realizing high resolution, to have sufficient tough nature as performance of a resist material and to have sufficient adhesion with a conductor layer were also desired.

[0006]This invention is made in view of an aforementioned problem, and is a thing.

The purpose has a sex and adhesion with a conductor layer, and also it is providing the very high-resolution resist material for printed wired boards.

[0007]

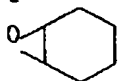
[The means for solving a technical problem, an embodiment of the invention, and an effect of the invention]In order to solve an aforementioned problem, the resist material for printed wired boards of this invention, (1) thermosetting resin and (2) — the photo-oxide generating agent which emits the cationic initiator for making the cationic polymerization of said thermosetting resin start by optical exposure with 1 to 10 % of the weight to said thermosetting resin. (3) 10 to 30 % of the weight is included [thermoplastics] for 3 to 50 % of the weight, and (4) organicity filler to the gross weight of said thermosetting resin, said photo-oxide generating agent, and said thermoplastics to said thermosetting resin.

[0008]As thermosetting resin used by this invention, an epoxy resin is preferred and especially aromatic epoxy resin and cycloaliphatic epoxy resin that are represented by bisphenol type epoxy resin and novolak type epoxy resin are preferred. As bisphenol type epoxy resin, a bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, a bromination bisphenol A type epoxy resin, a bisphenol smooth S form epoxy resin, etc. are mentioned, for example. As novolak type epoxy resin, phenol novolak type epoxy resin, o-cresol novolak type

epoxy resin, DPP novolak type epoxy resin, etc. are mentioned, for example. In addition, as usable aromatic epoxy resin, a biphenyl type epoxy resin, a naphthalene type epoxy resin, a trishydroxy phenylmethane type epoxy resin, tetraglycidyl ether diamine diphenylmethane, crystalline epoxy resin, etc. are mentioned. Epoxy cyclohexane shown as ***** POKISHI resin, for example by following structural-formula [the-izing 1] - [the-izing 6], its derivative, etc. are mentioned.

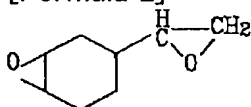
[0009]

[Formula 1]



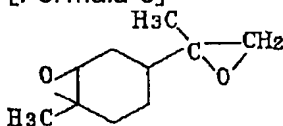
[0010]

[Formula 2]



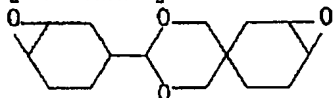
[0011]

[Formula 3]



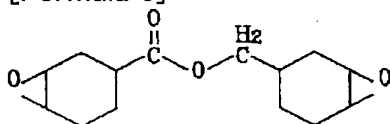
[0012]

[Formula 4]



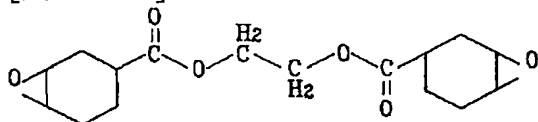
[0013]

[Formula 5]



[0014]

[Formula 6]



[0015] In this invention, when that it is one sort chosen from a group which consists of novolak type epoxy resin, bisphenol type epoxy resin, and cycloaliphatic epoxy resin as thermosetting resin, or two sorts or more obtain a resist material for printed wired boards of high resolution, it is desirable. It is desirable when it obtains higher resolution especially that it is a mixture with either novolak type epoxy resin and bisphenol type epoxy resin and cycloaliphatic epoxy resin (for example, the 3 and 4-epoxycyclohexylmethyl 3 and 4-epoxy cyclohexane carbo chelate).

[0016] It is preferred that it is onium salt which emits a cationic initiator (Lewis acid or Broensted acid) for oneself decomposing by optical exposure and making cationic polymerization of thermosetting resin start as a photo-oxide generating agent used by this invention. As such onium salt, p-chlorobenzenediazonium hexafluorophosphate, 2, 4-dichlorobenzene diazonium tetrafluoroborate, p-methoxybenzenediazonium hexafluorophosphate, Diazonium salt, such as 4-chloro-2,5-dimethoxybenzene diazonium hexafluorophosphate, Diphenyliodonium tetrafluoroborate, diphenyliodonium hexafluorophosphate, Iodonium salt, such as diphenyliodonium hexafluoroarsenate and JI (2,4-dichlorophenyl) iodonium hexafluorophosphate, Triarylsulfonium hexafluorophosphate, triphenylsulfoniumhexafluorophosphate, dimethylphenyl sulfonium hexafluorophosphate, diphenylnaphthylsulfonium hexafluoroarsenate, 4,4'-screw [JI (beta-hydroxyethoxy)

phenylsulfonio] phenylsulfide bis-hexafluoroantimonate, Since sulfonium salt, such as 2-butyltetramethylene sulfonium hexafuloroantimonate, etc. are mentioned, among these hardenability is excellent in low toxicity compared with a salt of others [sulfonium salt] and a thick film can also be hardened, it is desirable. Even if there is no photosensitivity at less than 1 % of the weight to thermosetting resin as loadings of a photo-oxide generating agent and it adds exceeding 10 % of the weight, desirable loadings are 1 to 10 % of the weight from there being no influence in resolution to thermosetting resin.

[0017]As thermoplastics used by this invention, polyether sulphone, polybutadienes, and saturated polyester resin are mentioned. As polybutadienes, although epoxidation, methacrylic-izing, mallein-izing, and phenol-ized polybutadiene are mentioned for an end, that to which epoxidation of the end was carried out in this is preferred. An end in polybutadiene by which epoxidation is not carried out. A primary chemical bond (covalent bond) of an epoxy resin and polybutadiene does not arise in the case of a hardening reaction of an epoxy resin which is thermosetting resin, Since only weak secondary chemical bonds (the Juan Dare WARUSU (van der Waals) power etc.) are produced, in reliability trials, such as a thermal shock cycle test, a crack goes into an interface of an epoxy resin and polybutadiene easily. On the other hand, with polybutadiene to which epoxidation of the end was carried out, in order that this epoxy resin and an epoxy group of polybutadiene may carry out a photopolymerization reaction in the case of a hardening reaction of an epoxy resin and polybutadiene and an epoxy resin may carry out a covalent bond, a crack in an interface becomes difficult to enter. For this reason, polybutadiene in which epoxidation of the end was carried out is preferred.

[0018]As loadings of these thermoplastics, flexibility which is the character of thermoplastics at less than 3 % of the weight does not appear to thermosetting resin, Since compatibility and adhesion with thermosetting resin will fall and resolution will also fall further on the other hand if 50 % of the weight is exceeded, as desirable loadings, it is 3 to 50 % of the weight to thermosetting resin.

[0019]As an organic filler used by this invention, polyacrylic ester, such as polymethyl acrylate, It is preferred that it is one sort chosen from a group which consists of polyester terephthalate, such as polymethacrylic acid ester, such as polymethylmethacrylate, polystyrene, and polyethylene terephthalate. Among these, a spherical polymethyl meta-crate is preferred. Since a tendency for resolution to fall was seen when it is in a tendency for a filler to condense in less than 3 micrometers, and for dispersibility to worsen and 10 micrometers was exceeded on the other hand, particle diameter is 3-10 micrometers preferably. Furthermore about loadings, to compound resin entire volume (= thermosetting resin, a photo-oxide generating agent, and gross weight of thermoplastics), in less than 10 % of the weight. When an effect (anchor effect) of roughening nature for raising adhesion with a conductor layer in a manufacturing process is not fully acquired and 30 % of the weight is exceeded, although obtained enough, since a tendency for resolution to fall remarkably was seen, roughening nature is 10 to 30 % of the weight to compound resin entire volume preferably.

[0020]In order to form a predetermined pattern using a resist material for printed wired boards of this invention, after applying this resist material, an optical exposure (for example, UV irradiation) is carried out, and pattern exposure is performed, for example. A photo-oxide generating agent decomposes an exposed part, a cationic initiator (Lewis acid or Broensted acid) of thermosetting resin is emitted, on the other hand, a photo-oxide generating agent does not decompose a part for a non-exposed area, and a cationic initiator is not emitted. Subsequently, by carrying out postbake, thermosetting resin, a portion, i.e., an exposed part, to which a cationic initiator was emitted, carries out cationic polymerization with heat, and hardens. Then, negatives are developed with a suitable developing solution and thermosetting resin which is not hardened [of a portion, a part for i.e., a non-exposed area, to which a cationic initiator was not emitted] is washed out. What is necessary is for what is necessary to be just to set up conditions of an optical exposure suitably according to a photo-oxide generating agent to be used, and just to set up conditions of postbake suitably according to thermosetting resin and a photo-oxide generating agent to be used.

[0021]According to the resist material for printed wired boards of this invention, since thermosetting resin was made to contain thermoplastics, even if it is after hardening, it has sufficient tough nature, Since an organic filler is contained, adhesion with a conductor layer improves, a detailed pattern can be formed now compared with the further conventional resist material, and an effect that it is very high-resolution is acquired. For this reason, it is suitable for using it as adhesives, such as layer insulation material, such as resist materials, such as a solder resist and a permanent resist, and a multilayer printed wiring board, and ground adhesives for electroless deposition.

[0022]

[Example][Example 1] 1.5 g of polyether sulphone (PES) was added to 8.75 g of N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), and it was made to dissolve in it. 1.5 g of diethylene glycol dimethyl ether (DMDG) was added after the dissolution. It stirred until it added the o-cresol novolak type epoxy resin 3.75g and the bisphenol A type epoxy resin 1.0g to this and dissolved in it. 0.44 g was added for the 4,4-screw [JI (beta-hydroxyethoxy)

phenylsulfonio phenylsulfide bis-hexafluoroantimonate] as a photo-oxide generating agent of sulfonium salt after the dissolution, and the epoxy-PES complex was obtained. Furthermore, 1.26 g of spherical polymethylmethacrylate with a particle diameter of 3-10 micrometers was added to this complex as an acrylic filler, it kneaded with 3 rolls, and this was made into the resist material for printed wired boards. [0023] This resist material was applied by the spin coater on the substrate, and was dried at 90 °C for 300 minutes. After desiccation, a predetermined mask (with the pattern whose opening diameters are 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, and 20 or 10 micrometers.) The mask for forming the pattern whose pattern width (a linewidth/space width) is 50/50, 40/40, 30/30, 20/20, and 10/10 micrometer is used, The high-pressure mercury-vapor lamp performed pattern exposure under UV irradiation (3000 mJ/cm²), and the portion which carried out postbake for 30 minutes and carried out the optical exposure at 120 °C was stiffened. Negatives are developed by DMDG after hardening, and after volatile high isopropyl alcohol (IPA) washed that it is easy to dissolve this DMDG, 90 °C of IPA was evaporated by making it dry for 30 minutes. since [and] the unreacted photo-oxide generating agent remains also in the portion which carried out the optical exposure on the occasion of pattern exposure, or the cationic initiator (Broensted acid) generated by optical exposure still remains in resin and the photo-curing reaction may be insufficient — further — post UV — it was made to heat-harden Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the detailed pattern the opening diameter of 100-50 micrometers and whose pattern width are 50-20 micrometers was formed good.

[0024] Pattern width says what formed two or more lines with a linewidth of 50 micrometers so that the interval of next doors might serve as space width of 50 micrometers in 50/50 micrometer. Here, it is a portion (Cu wiring portion) which a linewidth does not heat-harden but is flushed, and a portion (insulating-layer portion) into which space width heat-hardens, and what has a smooth outline of the formed line was judged to be good.

[0025] By a spin coater, apply the above-mentioned resist material on a substrate, and 90 °C, When full exposure was performed after desiccation for 300 minutes, no electrolyzing Cu and electrolysis Cu plating were performed after chromate treatment and peel strength was measured after that, it is 0.8 kg/cm and it was judged that the adhesion with Cu which is a conductor layer was good. If peel strength is 0.8 or more kg/cm, faults, such as delamination and discoloration, will not be produced in a reliability trial (visual examination examination when PCT:Pressure Cooker Test and a sample are neglected under heat and high humidity and application of pressure).

[0026] [Example 2] Except having used the o-cresol novolak type epoxy resin 3.75g and the bisphenol F type epoxy resin 1.0g as thermoset epoxy resin in Example 1, the resist material was prepared like Example 1 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the detailed pattern with a pattern width of 50-20 micrometers was formed good to the opening diameter of 100-50 micrometers. When peel strength was measured like Example 1, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0027] [Example 3] Pattern formation was performed like Example 1 except having used the phenol novolak type epoxy resin 3.75g and the low-salt matter type bisphenol A type epoxy resin 1.0g as thermoset epoxy resin in Example 1. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100-50 micrometers and a pattern width of 50-20 micrometers detailed pattern was formed good. When peel strength was measured like Example 1, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0028] [Example 4] except having used 1.0 g of 3,4-epoxycyclohexylmethyl 3,4-epoxy cyclohexane carboxylate which is the bisphenol F type epoxy resin 3.75g and cycloaliphatic epoxy resin as thermoset epoxy resin in Example 1, The resist material was prepared like Example 1 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100-40 micrometers and a pattern width of 50-20 micrometers detailed pattern was formed good. When peel strength was measured like Example 1, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0029] [Example 5] 3.0 g was dissolved for the polybutadiene which epoxidated the end to DMDG 5.0g. After adding 10.0 g of diethylene glycol monoethyl ether acetate to the next, The o-cresol novolak type epoxy resin 5.5g was dissolved, the bisphenol A type epoxy resin 5.0g, 0.5 g of photo-oxide generating agents (the same thing as Example 1) of sulfonium salt, and 2.125 g of acrylic fillers (the same thing as Example 1) were added, and it kneaded with 3 rolls. This was applied by the spin coater on the substrate, and pattern formation was performed on Example 1 and the conditions. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with . opening diameter of 100-50 micrometers and a pattern width of

50-30 micrometers detailed pattern was formed good. When peel strength was measured like Example 1, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0030][Example 6] In Example 5, except having used as thermoplastics the polybutadiene 3.0g which made the end methacrylic, the resist material was prepared like Example 5 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100-50 micrometers and a pattern width of 50-30 micrometers detailed pattern was formed good. When peel strength was measured like Example 1, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0031][Example 7] In Example 5, except having used as thermoplastics the polybutadiene 3.0g which malleinized the end, the resist material was prepared like Example 5 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100-50 micrometers and a pattern width of 50-30 micrometers detailed pattern was formed good. When peel strength was measured like Example 1, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0032][Example 8] The thermoplastic saturated polyester resin 1.5g, the o-cresol novolak type epoxy resin 3.75g, and the bisphenol A type epoxy resin 1.0g were dissolved in the ethyl acetate 10g and DMDG1.5g. After the dissolution, 0.44 g of photo-oxide generating agents (the same thing as Example 1) of sulfonium salt were added, and the epoxy-PES complex was obtained. which furthermore added 1.26 g of acrylic fillers (the same thing as Example 1) to this resin complex, and was kneaded with 3 rolls -- this was applied by the spin coater on the substrate, and pattern formation was performed on Example 1 and the conditions. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100-50 micrometers and a pattern width of 50-30 micrometers detailed pattern was formed good. When peel strength was measured like Example 1, the result of the abbreviated EQC was obtained.

[0033][Comparative example 1] In Example 1, although the resist material was prepared like Example 1 except the amount of the photo-oxide generating agent used of sulfonium salt having been 0.04 g and pattern formation was performed, it did not harden, also after carrying out BOSUTO bake, pattern exposure and.

[0034][Comparative example 2] In Example 1, except the amount of 2.0 g and PES used having been the amount of NMP used 0.05 g, the resist material was prepared like Example 1 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100-50 micrometers and a pattern width of 50-20 micrometers detailed pattern was formed good.

[0035]However, when the epoxy PES complex which extracted the acrylic filler was produced to the sheet shaped under the above-mentioned conditions (this is called the comparative example S2) and dynamic viscoelasticity measurement (DMA) was performed, Young's modulus was almost the same as Example 1, but. As a result of doing a tensile strength examination, only about 1/2 intensity was obtained as compared with Example 1. That is, sufficient tough nature was not obtained.

[0036][Comparative example 3] In Example 1, except the amount of 18.0 g and PES used having been the amount of NMP used 2.85 g, the resist material was prepared like Example 1 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100 micrometers and a pattern width of 50 micrometers pattern was only formed good. That is, compared with Examples 1-8, resolution was low.

[0037][Comparative example 4] In Example 1, except the amount of the acrylic filler used having been 0.31 g, the resist material was prepared like Example 1 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 50 micrometers and a pattern width of 20 micrometers detailed pattern was formed good. On the other hand, when peel strength was measured like Example 1, it was 0.5 or less kg/cm and adhesion with Cu which is a conductor layer was bad compared with Example 1.

[0038][Comparative example 5] In Example 1, except the amount of the acrylic filler used having been 2.5 g, the resist material was prepared like Example 1 and pattern formation was performed. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, the with the opening diameter of 100 micrometers and a pattern width of 50 micrometers pattern was only formed good. That is, compared with Examples 1-8, resolution was low.

[0039][Comparative example 6] After dissolving PES1.5g in NMP8.75g and carrying out DMDG1.5g addition, o-cresolnovolak type epoxyacrylate resin 3.75g and 3.0 g of tris (acryloxyethyl) isocyanurate were dissolved, and the acrylic PES complex was obtained. 0.5 g of benzophenone, 0.05 g of 2,4-diethylthio xanthone, and 1.26 g of acrylic fillers (the same thing as Example 1) were added to this resin complex, it kneaded with 3 rolls, and the resist material was obtained. This resist material was applied by the spin coater on the substrate, and pattern formation was performed like Example 1. Thus, as a result of observing the formed pattern with a metallurgical microscope, with the opening diameter of 100 micrometers and a pattern width of

50 micrometers pattern formation was only formed good. That is, compared with Examples 1-8, resolution was low.

[0040] The result of the above above-mentioned example and the comparative example was summarized in Table 1. The trade name etc. of the main raw materials used by the above-mentioned example and the comparative example were packed into Table 2.

[0041]

[Table 1]

		実施例								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
熱硬化	ビスフェノールA型	1.0				5.0	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ビスフェノールAF型		1.0		3.75									
性エポキシ樹脂	低塩素型ビスフェノールA型			1.0										
	α-クレゾール/α-ナフタリ型	3.75	3.75			5.5	5.5	5.5	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
樹脂	フェノールノボラック型			3.75										
	3,4-エポキシシクロヘキサンジメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンジメチルエポキシ樹脂				1.0									
光硬化剤	スルホニウム塩	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.50 (4.8)	0.50 (4.8)	0.50 (4.8)	0.44 (9.3)	0.04 (0.8)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)
	α-ヒドロキシエステル(PES)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)					1.5 (31.8)	0.05 (1.1)	2.85 (60.0)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)
熱可塑性樹脂	ポリイソブレン					3.0 (28.6)								
	ポリエチレン						3.0 (28.6)							
	ポリプロピレン							3.0 (28.6)						
	飽和ポリエステル樹脂								1.5 (31.8)					
有機溶剤	アクリロニトリル	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	2.125 (15.2)	2.125 (15.2)	2.125 (15.2)	1.26 (18.8)	1.26 (20.0)	1.26 (24.0)	1.26 (15.7)	0.31 (4.6)	2.5 (37.4)
	N-メチル-2-ピロリドン(NMP)	8.75	8.75	8.75	8.75					8.75	2.0	18.0	8.75	8.75
溶剤	ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMEG)	1.5	1.5	1.5	1.5	5.0	5.0	5.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ジエチレングリコールモノメチルエーテル(MEG)					10.0	10.0	10.0						
	酢酸エチル								10.0					
結果	開口径(μm)	50	50	50	40	50	50	50	50		50	100	50	100
	パターン幅(μm)	20	20	20	20	30	30	30	30		20	50	20	50
評価		○	○	○	◎	○	○	○	○	×	×	×	×	×

※()内は熱硬化性エポキシ樹脂に対する重量%、()内は(熱硬化性エポキシ樹脂+光重合開始剤+熱可塑性樹脂)に対する重量%
 比較例1 硬化せず 比較例2 引っ張り強度が低い(実施例1の半分程度)
 比較例3 ファイン化できず 比較例4 C.U.の密着性が悪い

[0042]

[Table 2]

原料名	商品名 (メーカー名)	エポキシ当量(g/eq)
ポリエーテルスルホン	PES5003P (住友化学)	
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	EOCN-103S (日本化薬)	210~230
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	エピコート828 (油化シェル)	184~194
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	YDF-170 (東都化成)	160~180
フェノールノボラック型エポキシ樹脂	エピコート152 (油化シェル)	172~178
低塩素型ビスフェノールA型エポキシ樹脂	エピコートYL980 (油化シェル)	180~190
3,4-エポキシジクロヘキシルメチル-3,4-エポキシジクロヘキシルメチルエーテル	ERL-4221 (エポック・ハイト)	131~143
末端エポキシ化ポリブタジエン	E-1800-6.5 (日本石油化学)	246
末端メタクリル化ポリブタジエン	MM-1000-80 (日本石油化学)	(1.15) **
末端マレイン化ポリブタジエン	M-1000-80 (日本石油化学)	(1.43) **
熱可塑性飽和ポリエステル樹脂	ハイトン103, 200, 300, 500 560, 600, 630(東洋紡)	2500~30000 **
4,4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ジフェニルエーテル	77-017-SP-170 (旭電化工業)	
ポリメチルメタクリレート	MR-7G (綜研化学)	

**1) 酸価(mmol/g) **2) 平均分子量

[0043][Investigation of physical properties] about the above-mentioned Examples 1, 2, 5, and 8 and the above-mentioned comparative examples 2-6. The thermoset-epoxy-resin-thermoplastics complex which extracted the acrylic filler was produced to the sheet shaped under the above-mentioned conditions (these are called Example S1, S2, S5, S8, and the comparative examples S2-S8), and each physical properties were investigated. The result is shown in Table 3.

[0044]

[Table 3]

	シートの樹脂組成		ガラス転移 点(°C)	ヤング率 (Gpa)
	熱硬化性エポキシ樹脂	熱可塑性樹脂		
実施例 S 1	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	181	2.4
実施例 S 2	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールF型	PES	180	2.4
実施例 S 5	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	ポリブタジエン (末端エポキシ)	178	2.2
実施例 S 8	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	熱可塑性飽和ポリエステル	175	2.6
比較例 S 2	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	引っ張り強度 実施例 1 の1/2	
比較例 S 3	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	180	2.3
比較例 S 4	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	ピール強度 実施例 1 の1/2	
比較例 S 5	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	185	2.9
比較例 S 6	クレゾールノボラック型 + アクリルモノエポキシアクリレート	PES	168	3.0

ガラス転移点: DMA (E' , 11 Hz) (DMAは動的粘弾性測定)

ヤング率: DMA (E' , 30°C, 3.5 Hz)

[0045]In the case of the epoxy resin represented by Examples 1, 2, 5, and 8, thermosetting resin from the above-mentioned table 3, Young's modulus shows the low value, without a glass transition point falling compared with the case of an acrylic resin, like the comparative example 6 in thermosetting resin, even if a glass transition point goes up, and heat resistance improves and it adds the thermoplastics for toughening. It had tough nature.

[0046]As mentioned above, according to the Examples 1-8, since thermoplastics is contained, even if it is after hardening, it has sufficient tough nature, Since the organic filler was contained, the adhesion with a conductor layer improved, a detailed pattern can be formed now compared with the further conventional resist material, and high resolution became realizable.

[0047]As long as an embodiment of the invention is not limited to the above-mentioned embodiment at all and belongs to the technical scope of this invention, it cannot be overemphasized that various gestalten can be taken.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-143073

(43)公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/038
C 0 8 K 5/42
7/16
C 0 8 L 63/00
C 0 9 J 163/00

識別記号
5 0 3

F I
G 0 3 F 7/038 5 0 3
C 0 8 K 5/42
7/16
C 0 8 L 63/00 Z
C 0 9 J 163/00

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-308726

(22)出願日 平成9年(1997)11月11日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 猪飼 憲彦

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 水嶋 康之

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 奥山 雅彦

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日
本特殊陶業株式会社内

(74)代理人 弁理士 足立 勉

(54)【発明の名称】 プリント配線板用レジスト材

(57)【要約】

【課題】 十分な強靱性、導体層との密着性を有するうえ解像度が非常に高いプリント配線板用レジスト材を提供する。

【解決手段】 N-メチル-2-ピロリドン8.75gにポリエーテルスルホン1.5gを加え溶解させた後、ジエチレングリコールジメチルエーテル1.5gを加えた。これにオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂3.75gとビスフェノールA型エポキシ樹脂1.0gを加え、溶解するまで攪拌した。溶解後、スルホニウム塩の光酸発生剤を0.44gを加え、エポキシ-PE S複合体を得た。さらにこの複合体に、アクリルフィラー1.26gを加え、三本ロールで混練し、これをプリント配線板用レジスト材とした。このレジスト材を基板上にスピンコーターで塗布し、乾燥後、所定のマスクを用いて紫外線照射してパターン露光を行い、ポストバークしたところ、微細なパターンが良好に形成された。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 熱硬化性樹脂と、

(2) 前記熱硬化性樹脂のカチオン重合を開始させるためのカチオン重合開始剤を光照射により放出する光酸発生剤を、前記熱硬化性樹脂に対して1～10重量%と、

(3) 熱可塑性樹脂を、前記熱硬化性樹脂に対して3～50重量%と、

(4) 有機フィラーを、前記熱硬化性樹脂、前記光酸発生剤及び前記熱可塑性樹脂の総重量に対して10～30重量%とを含むことを特徴とするプリント配線板用レジスト材。

【請求項2】 前記熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である請求項1記載のプリント配線板用レジスト材。

【請求項3】 前記熱硬化性樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選ばれた1種または2種以上である請求項1又は2記載のプリント配線板用レジスト材。

【請求項4】 前記熱硬化性樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂及びノボラック型エポキシ樹脂のいずれかと脂環式エポキシ樹脂との混合物である請求項1又は2記載のプリント配線板用レジスト材。

【請求項5】 前記光酸発生剤がスルホニウム塩である請求項1～4のいずれかに記載のプリント配線板用レジスト材。

【請求項6】 前記熱可塑性樹脂がポリエーテルスルホン類、ポリブタジエン類及び飽和ポリエステル樹脂類からなる群から選ばれた1種である請求項1～5のいずれかに記載のプリント配線板用レジスト材。

【請求項7】 前記有機フィラーがポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン及びポリテフタル酸エステルからなる群から選ばれた1種である請求項1～6のいずれかに記載のプリント配線板用レジスト材。

【請求項8】 前記有機フィラーの粒径が3～10 μ mである請求項1～7のいずれかに記載のプリント配線板用レジスト材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばソルダーレジストや永久レジストなどのレジスト材のほか、層間絶縁材や接着剤などに好適に用いられるプリント配線板用レジスト材に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、プリント基板やLSIを実装する配線板は、電子工業の進歩に伴い、小型化、高速化が進み、これらに対応してファインパターンによる高密度化、高信頼性が求められている。このため、解像度が高く信頼性の高いレジスト材の開発が急務な課題となっている。

【0003】 このようなレジスト材としては、例えば特公平7-39569号公報に開示されているように、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と、アクリロニトリルブタジエンゴムなどの合成ゴムと、レゾール型フェノール樹脂と、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム ($\text{Ph}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$) と、水酸基含有無機充填剤とが所定割合で含有された無電解メッキ用下地接着剤が知られている。

【0004】 この接着剤は、絶縁基板の表面に塗布等によって形成した後、紫外線照射によって上記スルホニウム塩を分解させてエポキシ樹脂の硬化種であるルイス酸又はブレンステッド酸を放出させ、その後加熱することによって完全に硬化させる。この接着剤によれば、加熱温度は135～150℃という比較的低温で行うことができ、また、接着剤の硬化時の寸法の変化を抑えることができ、絶縁基板に反りやねじれを与えにくいという効果が得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、近年、プリント基板等の配線板はより一層小型化、高速化が進みつつあり、より一層の高密度化、高信頼性が要求されているのが現状であり、更に高解像度を実現することが望まれていた。また、高解像度を実現すると同時に、レジスト材の性能として、十分な強靱性を有していること、導体層との十分な密着性を有していることも望まれていた。

【0006】 本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、十分な強靱性、導体層との密着性を有するうえ解像度が非常に高いプリント配線板用レジスト材を提供することを目的とする。

【0007】

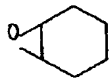
【課題を解決するための手段、発明の実施の形態及び発明の効果】 上記課題を解決するため、本発明のプリント配線板用レジスト材は、(1) 熱硬化性樹脂と、(2) 前記熱硬化性樹脂のカチオン重合を開始させるためのカチオン重合開始剤を光照射により放出する光酸発生剤を、前記熱硬化性樹脂に対して1～10重量%と、(3) 熱可塑性樹脂を、前記熱硬化性樹脂に対して3～50重量%と、(4) 有機フィラーを、前記熱硬化性樹脂、前記光酸発生剤及び前記熱可塑性樹脂の総重量に対して10～30重量%とを含むことを特徴とする。

【0008】 本発明で使用する熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂が好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂に代表される芳香族エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂が特に好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などが挙げられる。また、ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばフェノールノ

ボラック型エポキシ樹脂、 α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、DPPノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。そのほかに使用可能な芳香族エポキシ樹脂としては、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリス・ヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミンジフェニルメタン、結晶性エポキシ樹脂などが挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えば下記の構造式〔化1〕～〔化6〕で示されるエポキシシクロヘキサンおよびその誘導体などが挙げられる。

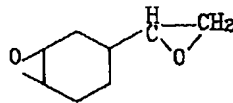
【0009】

〔化1〕



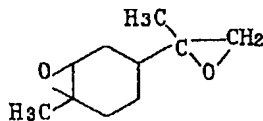
【0010】

〔化2〕



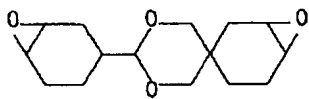
【0011】

〔化3〕



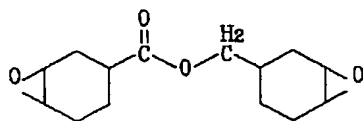
【0012】

〔化4〕



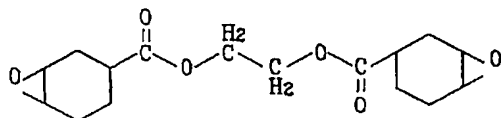
【0013】

〔化5〕



【0014】

〔化6〕



【0015】本発明においては、熱硬化性樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選ばれた1種または2種以上であることが高解像度のプリント配線板用レジスト材を得るうえで好ましい。特に、ノボラック型エポキシ樹脂及びビスフェノール型エポキシ樹脂の

いずれかと脂環式エポキシ樹脂（例えば3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキレート）との混合物であることが、より高い解像度を得るうえで好ましい。

【0016】本発明で使用する光酸発生剤としては、光照射により自らが分解して熱硬化性樹脂のカチオン重合を開始させるためのカチオン重合開始剤（ルイス酸又はブレンステッド酸）を放出するオニウム塩であることが好ましく、そのようなオニウム塩としては、 p -クロロベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロオホスフェート、2, 4-ジクロロベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート、 p -メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロオホスフェート、4-クロロ-2, 5-ジメトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロオホスフェートなどのジアゾニウム塩、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロオホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジ(2, 4-ジクロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロオホスフェートなどのヨードニウム塩、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロオホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロオホスフェート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロオホスフェート、ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4, 4'-ビス[ジ(β -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、2-ブチルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのスルホニウム塩などが挙げられ、このうちスルホニウム塩が他の塩に比べて低毒性で硬化性が優れており厚膜でも硬化可能であるから好ましい。また、光酸発生剤の配合量としては、熱硬化性樹脂に対して1重量%未満では感光性が全くなく、10重量%を越えて添加しても解像度に影響がないことから、好ましい配合量は熱硬化性樹脂に対して1～10重量%である。

【0017】本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルホン類、ポリブタジエン類、飽和ポリエステル樹脂類などが挙げられる。ポリブタジエン類としては、末端がエポキシ化、メタクリル化、マレイン化、フェノール化されたポリブタジエンが挙げられるが、この中で末端がエポキシ化されたものが好ましい。末端がエポキシ化されていないポリブタジエンでは、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂の硬化反応の際にエポキシ樹脂とポリブタジエンとの一次的化学結合（共有結合）が生じず、弱い二次的結合（ファン・デア・ワールス(van der Waals)力など)しか生じていないため、熱衝撃サイクル試験などの信頼性試験において、エポキシ樹脂とポリブタジエンとの界面にクラックが入りやすくなる。一方、末端がエポキシ化されたポリブタジエンでは、エポキシ樹脂の硬化反応の際にこのエポキシ樹脂とポリブタジエンのエポキシ基とが光重合反応し

て、ポリブタジエンとエポキシ樹脂が共有結合するため、界面でのクラックが入りにくくなる。このため、末端がエポキシ化されたポリブタジエンが好ましいのである。

【0018】これら熱可塑性樹脂の配合量としては、熱硬化性樹脂に対して3重量%未満では熱可塑性樹脂の性質である可撓性が表れず、一方50重量%を越えると熱硬化性樹脂との相溶性及び密着性が低下し、さらに解像度も低下してしまうため、好ましい配合量としては熱硬化性樹脂に対して3~50重量%である。

【0019】本発明で使用する有機フィラーとしては、ポリメチルアクリレートなどのポリアクリル酸エステル、ポリメチルメタクリレートなどのポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、及びポリエチレンテレフタレートなどのポリテレフタル酸エステルからなる群から選ばれた1種であることが好ましい。このうち、球状のポリメチルメタクリレートが好ましい。また、粒径は、3 μ m未満ではフィラーが凝集して分散性が悪くなる傾向にあり、一方10 μ mを越えると解像度が低下する傾向が見られたため、好ましくは3~10 μ mである。さらに配合量については、複合樹脂全体量(=熱硬化性樹脂、光酸発生剤及び熱可塑性樹脂の総重量)に対して10重量%未満では、製造工程における導体層との密着性を上げるための粗化性の効果(アンカー効果)が十分に得られず、また30重量%を越えると、粗化性は十分得られるが解像度が著しく低下する傾向が見られたため、好ましくは複合樹脂全体量に対して10~30重量%である。

【0020】本発明のプリント配線板用レジスト材を用いて所定のパターンを形成するには、例えば、このレジスト材を塗布した後、光照射(例えば紫外線照射)してパターン露光を行う。露光部分は光酸発生剤が分解して熱硬化性樹脂のカチオン重合開始剤(ルイス酸又はブレンステッド酸)が放出され、一方、非露光部分は光酸発生剤が分解せずカチオン重合開始剤が放出されない。次いでポストバークすることにより、カチオン重合開始剤が放出された部分すなわち露光部分の熱硬化性樹脂が熱によりカチオン重合して硬化する。その後、適当な現像液により現像し、カチオン重合開始剤が放出されなかった部分すなわち非露光部分の未硬化の熱硬化性樹脂を洗い落とす。なお、光照射の条件は、使用する光酸発生剤に応じて適宜設定すればよく、またポストバークの条件は使用する熱硬化性樹脂や光酸発生剤に応じて適宜設定すればよい。

【0021】本発明のプリント配線板用レジスト材によれば、熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂を含有させたため硬化後であっても十分な強靱性を有しており、また有機フィラーが含まれているため導体層との密着性が向上し、さらに従来のレジスト材に比べて微細なパターンが形成できるようになり、解像度が非常に高いという効果が得

られる。このため、ソルダーレジスト、永久レジストなどのレジスト材、多層プリント配線板などの層間絶縁材、無電解メッキ用下地接着剤などの接着剤として使用するのに適している。

【0022】

【実施例】[実施例1] N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 8.75gにポリエーテルスルホン(PES) 1.5gを加え溶解させた。溶解後、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG) 1.5gを加えた。これに α -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 3.75gとビスフェノールA型エポキシ樹脂 1.0gを加え、溶解するまで攪拌した。溶解後、スルホニウム塩の光酸発生剤として4,4'-ビス[ジ(β -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート]を0.44gを加え、エポキシ-PES複合体を得た。さらにこの複合体に、アクリルフィラーとして粒径3~10 μ mの球状のポリメチルメタクリレート 1.26gを加え、三本ロールで混練し、これをプリント配線板用レジスト材とした。

【0023】このレジスト材を基板上にスピンコーターで塗布し、90℃で300分乾燥させた。乾燥後、所定のマスク(開口径が100、90、80、70、60、50、40、30、20、10 μ mのパターンと、パターン幅(ライン幅/スペース幅)が50/50、40/40、30/30、20/20、10/10 μ mのパターンを形成するためのマスク)を用いて、高圧水銀灯で紫外線照射下(3000mJ/cm²)でパターン露光を行い、120℃で30分ポストバークし、光照射した部分を硬化させた。硬化後、DMDGで現像し、このDMDGを溶解しやすく揮発性の高いイソプロピルアルコール(IPA)で洗浄した後、90℃、30分間乾燥させることによりIPAを蒸発させた。そして、パターン露光の際に光照射した部分でも未反応の光酸発生剤が残存していたり、光照射によって発生したカチオン重合開始剤(ブレンステッド酸)が未だ樹脂内に残っていたりして光硬化反応が不十分である可能性があるため、さらにポストUV、熱硬化させた。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径100~50 μ m、パターン幅が50~20 μ mの微細なパターンが良好に形成された。

【0024】なお、パターン幅が50/50 μ mとは、ライン幅50 μ mの複数のラインを隣同士の間隔がスペース幅50 μ mとなるように形成したものをいう。ここで、ライン幅は熱硬化せず洗い流される部分(Cu配線部分)、スペース幅は熱硬化する部分(絶縁層部分)であり、形成されたラインの輪郭が滑らかなものを良好と判断した。

【0025】また、上記レジスト材を基板上にスピンコーターで塗布し、90℃、300分間乾燥後、全面露光

を行い、クロム酸処理後に無電解Cuおよび電解Cuメッキを施し、その後ピール強度を測定したところ、 0.8 kg/cm であり、導体層であるCuとの密着性は良好であると判断した。なお、ピール強度が 0.8 kg/cm 以上であれば、信頼性試験（PCT: Pressure Cooker Test、サンプルを高温多湿、加圧下で放置したときの外観検査試験）においてデラミネーションや変色等の不具合を生じることはない。

【0026】〔実施例2〕実施例1において熱硬化性エポキシ樹脂としてオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂3.75gとビスフェノールF型エポキシ樹脂1.0gを用いた以外は、実施例1と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim50\mu\text{m}$ まで、パターン幅 $50\sim20\mu\text{m}$ の微細なパターンが良好に形成された。また、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、略同等の結果が得られた。

【0027】〔実施例3〕実施例1において熱硬化性エポキシ樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂3.75gと低塩素型ビスフェノールA型エポキシ樹脂1.0gを用いた以外は、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim50\mu\text{m}$ 、パターン幅 $50\sim20\mu\text{m}$ の微細なパターンが良好に形成された。また、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、略同等の結果が得られた。

【0028】〔実施例4〕実施例1において熱硬化性エポキシ樹脂としてビスフェノールF型エポキシ樹脂3.75gと脂環式エポキシ樹脂である3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノール1.0gを用いた以外は、実施例1と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim40\mu\text{m}$ 、パターン幅 $50\sim20\mu\text{m}$ の微細なパターンが良好に形成された。また、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、略同等の結果が得られた。

【0029】〔実施例5〕DMDG5.0gに、末端をエポキシ化したポリブタジエンを3.0gを溶解させた。その次に、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート10.0gを加えた後、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂5.5gを溶解させ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂5.0g、スルホニウム塩の光酸発生剤（実施例1と同じもの）0.5g、アクリルフィラー（実施例1と同じもの）2.125gを加え、三本ロールで混練した。これを基板上にスピンコーターで塗布し、実施例1と同条件でパターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim50\mu\text{m}$ 、パターン幅 $50\sim30$

μm の微細なパターンが良好に形成された。また、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、略同等の結果が得られた。

【0030】〔実施例6〕実施例5において、熱可塑性樹脂として、末端をメタクリル化したポリブタジエン3.0gを用いた以外は、実施例5と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim50\mu\text{m}$ 、パターン幅 $50\sim30\mu\text{m}$ の微細なパターンが良好に形成された。また、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、略同等の結果が得られた。

【0031】〔実施例7〕実施例5において、熱可塑性樹脂として、末端をマレイン化したポリブタジエン3.0gを用いた以外は、実施例5と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim50\mu\text{m}$ 、パターン幅 $50\sim30\mu\text{m}$ の微細なパターンが良好に形成された。また、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、略同等の結果が得られた。

【0032】〔実施例8〕熱可塑性飽和ポリエステル樹脂1.5gとオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂3.75gとビスフェノールA型エポキシ樹脂1.0gを酢酸エチル10gとDMDG1.5gに溶解させた。溶解後、スルホニウム塩の光酸発生剤（実施例1と同じもの）0.44gを加えエポキシ-PEs複合体を得た。さらにこの樹脂複合体にアクリルフィラー（実施例1と同じもの）1.26gを加え、三本ロールで混練した。これを基板上にスピンコーターで塗布し、実施例1と同条件でパターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim50\mu\text{m}$ 、パターン幅 $50\sim30\mu\text{m}$ の微細なパターンが良好に形成された。また、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、略同等の結果が得られた。

【0033】〔比較例1〕実施例1において、スルホニウム塩の光酸発生剤の使用量を0.04gとした以外は、実施例1と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行ったが、パターン露光、ポストバークしたあとも硬化しなかった。

【0034】〔比較例2〕実施例1において、NMPの使用量を2.0g、PEsの使用量を0.05gとした以外は、実施例1と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径 $100\sim50\mu\text{m}$ 、パターン幅 $50\sim20\mu\text{m}$ の微細なパターンが良好に形成された。

【0035】しかし、アクリルフィラーを抜いたエポキシ-PEs複合体を上記の条件下でシート状に作製し

(これを比較例S2と称する)、動的粘弾性測定(DMA)を行ったところ、ヤング率は実施例1とほぼ同じであったが、引っ張り強度試験を行った結果、実施例1と比較して1/2程度の強度しか得られなかった。すなわち十分な強靱性が得られなかった。

【0036】[比較例3] 実施例1において、NMPの使用量を18.0g、PESの使用量を2.85gとした以外は、実施例1と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径100 μ m、パターン幅50 μ mのパターンが良好に形成されたに過ぎなかった。すなわち、実施例1～8に比べて解像度は低かった。

【0037】[比較例4] 実施例1において、アクリルフィラーの使用量を0.31gとした以外は、実施例1と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径50 μ m、パターン幅20 μ mの微細なパターンが良好に形成された。一方、実施例1と同様にしてピール強度を測定したところ、0.5kg/cm以下であり、実施例1に比べて導体層であるCuとの密着性が悪かった。

【0038】[比較例5] 実施例1において、アクリルフィラーの使用量を2.5gとした以外は、実施例1と同様にしてレジスト材を調製し、パターン形成を行っ

た。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径100 μ m、パターン幅50 μ mのパターンが良好に形成されたに過ぎなかった。すなわち、実施例1～8に比べて解像度は低かった。

【0039】[比較例6] NMP8.75gにPES1.5gを溶解させ、DMDG1.5g添加した後、オークレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂3.75gとトリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート3.0gを溶解させ、アクリル-PES複合体を得た。この樹脂複合体にベンゾフェノン0.5g、2,4-ジエチルチオキサントン0.05g、アクリルフィラー(実施例1と同じもの)1.26gを加え、三本ロールで混練し、レジスト材を得た。このレジスト材を基板上にスピンコーターで塗布し、実施例1と同様にしてパターン形成を行った。このようにして形成したパターンを金属顕微鏡で観察した結果、開口径100 μ m、パターン幅50 μ mのパターン形成が良好に形成されたに過ぎなかった。すなわち、実施例1～8に比べて解像度が低かった。

【0040】以上の上記実施例および比較例の結果を表1にまとめた。また、上記実施例および比較例で用いた主な原料の商品名等を表2にまとめた。

【0041】

【表1】

		実施例								比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
熱硬化	ビスフェノールA型	1.0				5.0	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ビスフェノールAF型		1.0		3.75									
性エポキシ樹脂	低分子量型ビスフェノールA型			1.0										
	ロウソク型ビスフェノールA型	3.75	3.75			5.5	5.5	5.5	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
樹脂	フェノールノボラック型			3.75										
	3,4-エポキシジフェニルメタン-3,4'-ジエポキシジフェニルメタンヘキサメチレンジエーテル				1.0									
光硬化剤	スチレン	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.50 (4.8)	0.50 (4.8)	0.50 (4.8)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)	0.44 (9.3)
	4-メチルベンゾイルジメチルホスフィンオキサイド	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)					1.5 (31.8)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)	1.5 (31.8)
熱可塑性樹脂	ポリエポキシ樹脂(PES)					3.0 (28.6)								
	ポリエポキシ樹脂						3.0 (28.6)							
	ポリエポキシ樹脂							3.0 (28.6)						
	ポリエポキシ樹脂								1.5 (31.8)					
有機フィラー	シリカ	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	2.125 (15.2)	2.125 (15.2)	2.125 (15.2)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)	1.26 (18.8)
	シリカ													
溶剤	N-メチル-2-ピロリドン(NMP)	8.75	8.75	8.75	8.75					8.75	2.0	18.0	8.75	8.75
	ジエチルチオキサントン	1.5	1.5	1.5	1.5	5.0	5.0	5.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ベンゾフェノン					10.0	10.0	10.0						
	アクリルフィラー								10.0					
結果	開口径(μ m)	50	50	50	40	50	50	50	50	50	100	50	50	100
	パターン幅(μ m)	20	20	20	20	30	30	30	30	20	50	20	20	50
	評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

表()内は熱硬化性エポキシ樹脂に対する重量%、[]内は(熱硬化性エポキシ樹脂+光重合開始剤+熱可塑性樹脂)に対する重量%
比較例1 硬化せず 比較例2 引っ張り強度が弱い(実施例1の半分程度)
比較例3 フェイン化できず 比較例4 Cuとの密着性が悪い

【0042】

【表2】

原料名	商品名 (メーカー名)	エポキシ当量(g/eq)
ポリエーテルスルホン	PES5003P (住友化学)	
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	EOCN-103S (日本化薬)	210~230
ビスフェノールA型エポキシ樹脂	エビコート828 (油化シェル)	184~194
ビスフェノールF型エポキシ樹脂	YDF-170 (東都化成)	160~180
フェノールノボラック型エポキシ樹脂	エビコート152 (油化シェル)	172~178
低塩素型ビスフェノールA型エポキシ樹脂	エビコートYL980 (油化シェル)	180~190
3,4-エポキシシクロヘキサンジカルボン酸 3,4-エポキシシクロヘキサンジカルボン酸 エポキシド	ERL-4221 (エポカーハイト)	131~143
末端エポキシ化ポリブタジエン	E-1800-6.5 (日本石油化学)	246
末端メタクリル化ポリブタジエン	MM-1000-80 (日本石油化学)	(1.16) **
末端マレイン化ポリブタジエン	M-1000-80 (日本石油化学)	(1.43) **
熱可塑性飽和ポリエステル樹脂	ハロン103, 200, 300, 500 560, 600, 630(東洋紡)	2500~30000 **
4,4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエチル)フェニル]ジエーテル ニスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート]	7デライト17-SP-170 (旭電化工業)	
ポリメチルメタクリレート	MR-7G (綜研化学)	

** 酸価(mmol/g) ** 平均分子量

【0043】〔物性の調査〕上記実施例1、2、5、8ならびに上記比較例2～6について、アクリルフィラーを抜いた熱硬化性エポキシ樹脂-熱可塑性樹脂複合体を上記の条件下でシート状に作製し(これらを実施例S1、S2、S5、S8ならびに比較例S2～S8と称す

る)、それぞれの物性を調べた。その結果を表3に示す。

【0044】

【表3】

	シートの樹脂組成		ガラス転移点(℃)	ヤング率(GPa)
	熱硬化性エポキシ樹脂	熱可塑性樹脂		
実施例 S 1	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	181	2.4
実施例 S 2	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールAF型	PES	180	2.4
実施例 S 5	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	ポリブタジエン (末端エポキシ)	178	2.2
実施例 S 8	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	熱可塑性飽和ポリエステル	175	2.6
比較例 S 2	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	引っ張り強度 実施例 1 の1/2	
比較例 S 3	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	180	2.3
比較例 S 4	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	ピール強度 実施例 1 の1/2	
比較例 S 5	クレゾールノボラック型 + ビスフェノールA型	PES	185	2.9
比較例 S 6	クレゾールノボラック型 + アクリルモノエポキシアクリレート	PES	168	3.0

ガラス転移点：DMA (E', 11 Hz) (DMAは動的粘弾性測定)

ヤング率：DMA (E', 30℃, 3.5 Hz)

【0045】上記表3より、熱硬化性樹脂が実施例1、2、5、8に代表されるエポキシ樹脂の場合には、熱硬化性樹脂が比較例6のようにアクリル樹脂の場合に比べて、ガラス転移点が上がリ耐熱性が向上し、また、強靱化用の熱可塑性樹脂を添加してもガラス転移点が変わることなく、ヤング率は低い値を示しており、強靱性を有していた。

【0046】以上のように、実施例1～8によれば、熱可塑性樹脂が含まれているため硬化後であっても十分な

強靱性を有しており、また有機フィラーが含まれているため導体層との密着性が向上し、さらに従来のレジスト材に比べて微細なパターンが形成できるようになり、高解像度が実現可能になった。

【0047】尚、本発明の実施の形態は、上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の形態を採り得ることはいうまでもない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

G03F 7/004

H05K 3/28

3/46

// C08L 23/20

67/00

81/06

識別記号

503

FI

G03F 7/004

H05K 3/28

3/46

C08L 23/20

67/00

81/06

503Z

D

T